

BEST AVAILABLE COPY**MULTILAYERED, ORDERLY ARRANGED STRUCTURE, PRODUCTION THEREOF,
AND USE THEREOF AS FILTER**

Patent number: JP4213334
Publication date: 1992-08-04
Inventor: FUKUTOMI TAKASHI
Applicant: NIPPON PETROCHEMICALS CO LTD
Classification:
- international: *B01D67/00; B01D71/44; B01D71/82; C08J5/18;
B01D67/00; B01D71/00; C08J5/18; (IPC1-7):
B01D67/00; B01D71/44; B01D71/82; C08J5/18*
- european:
Application number: JP19910020252 19910122
Priority number(s): JP19910020252 19910122; JP19900109462 19900425

Report a data error here

Abstract of JP4213334

PURPOSE:To provide an orderly arranged structure by utilizing properties characteristic of microspheres as well as to provide a process for producing the structure and the use of it as a filter.

CONSTITUTION:A process for producing a fixed mono- or multilayered, orderly arranged structure comprising the steps of: removing electrolytes other than a dispersed phase selectively from a liq. dispersion contg. the dispersed phase which comprises spherical org. polymer particles of uniform diameters substantially insol. in the dispersion medium and is dispersed in the medium by virtue of the surface activity of the polar groups present on the surfaces of the particles; preparing a monolayered structure comprising the particles arranged orderly or a multilayered structure comprising a laminate of the monolayered structures by substantially removing the medium from the dispersion while keeping the dispersion standing still; and chemically fixing the arranged particles.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-213334

(43)公開日 平成4年(1992)8月4日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/18		8517-4F		
B 0 1 D 67/00		8822-4D		
// B 0 1 D 71/44		8822-4D		
71/82		8822-4D		

審査請求 未請求 請求項の数9(全 16 頁)

(21)出願番号	特願平3-20252	(71)出願人	000231682 日本石油化学株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号
(22)出願日	平成3年(1991)1月22日	(72)発明者	福富 兀 東京都江東区越中島1-3-16-409
(31)優先権主張番号	特願平2-109462	(74)代理人	弁理士 伊東 哲也 (外1名)
(32)優先日	平2(1990)4月25日		
(33)優先権主張国	日本(JP)		

(54)【発明の名称】 多層積層秩序配列構造体およびその製造方法
途

並びにそのフィルター用

(57)【要約】

【目的】 ミクロスフェアの特有の性質を利用して規則的に配列した構造体およびその製造方法並びにその用途としてのフィルターを提供する。

【構成】 以下の①～③の工程からなることを特徴とする固定化された単層または多層積層秩序配列構造体の製造方法。①粒子表面に存在する極性基による界面活性機能により分散媒体中に分散してなる分散媒体に実質的に相溶しない有機高分子からなる実質的に粒径の均一な球形の粒子を分散質とする分散液から、該分散液中に含まれる該粒子以外の他の電解質を選択的かつ実質的に除去する工程、②該分散液を静置状態に維持しながら分散媒体を実質的に除去することにより該粒子が実質的に秩序配列した単層または該単層が複数層に積層した粒子の秩序配列単層体または多層積層体を得る工程、および③配列した相接触する各粒子間を化学的に固定化させる工程。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の①～③の工程からなることを特徴とする固定化された単層または多層積層秩序配列構造体の製造方法。①粒子表面に存在する極性基による界面活性機能により分散媒体中に分散してなる分散媒体に実質的に相溶しない有機高分子からなる実質的に粒径の均一な球形の粒子を分散質とする分散液から、該分散液中に含まれる該粒子以外の他の電解質を選択的かつ実質的に除去する工程、②該分散液を静置状態に維持しながら分散媒体を実質的に除去することにより該粒子が実質的に秩序配列した単層または該単層が複数層に積層した粒子の秩序配列単層または多層積層体を得る工程、および③配列した相接触する各粒子間を化学的に固定化させる工程。

【請求項2】 以下の④～⑥の工程からなることを特徴とする架橋固定化された単層または多層積層秩序配列構造体の製造方法。④粒子表面に架橋用官能基を有しかつ該粒子表面に存在する極性基による界面活性機能により分散媒体中に分散してなる分散媒体に実質的に相溶しない有機高分子からなる実質的に粒径の均一な球形の粒子を分散質とする分散液から、該分散液中に含まれる該粒子以外の他の電解質を選択的かつ実質的に除去する工程、⑤該分散液を静置状態に維持しながら分散媒を実質的に除去することにより該粒子が実質的に秩序配列した単層または該単層が複数層に積層した粒子の秩序配列単層または多層積層体を得る工程、および⑥前記粒子表面の架橋用官能基および／または極性基同士あるいは必要に応じて加えられた架橋剤と共に架橋させることにより配列した相接触する各隣接粒子間を固定化させる工程。

【請求項3】 前記有機高分子が、実質的に三次元網目構造を有する有機高分子である請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項4】 実質的に均一粒径の有機高分子架橋粒子が最密充填構造をもって単一の層に配列してなりかつ相接触する隣接粒子間が化学結合により固定化されてなることを特徴とする粒子配列層。

【請求項5】 実質的に均一粒径の高分子架橋粒子が最密充填してなりかつ相接触する高分子粒子が互いに化学結合により固定化されてなる粒子配列層が相接して複数積層され、かつ配列層間の相接触する各隣接高分子粒子間も化学結合により固定化されてなることを特徴とする秩序配列多層積層構造体。

【請求項6】 前記結合が、粒子表面の架橋け用官能基同士または該官能基と架橋剤との架橋を介して架橋けされることにより結合されてなる請求項4または5に記載の秩序配列多層積層構造体。

【請求項7】 前記有機高分子粒子が三次元網目構造により構成されてなる高分子粒子である請求項4または5に記載の多層積層秩序配列構造体の製造方法。

【請求項8】 実質的に均一粒径の高分子架橋粒子が最密

充填してなりかつ相接触する各隣接粒子間が化学結合により固定化されてなる粒子配列層が相接して複数積層され、かつ配列層間における相接触する各隣接高分子粒子間も化学結合により固定化されてなる秩序配列多層積層構造体からなることを特徴とするフィルター。

【請求項9】 前記結合が、粒子表面の架橋け用官能基同士または該官能基と架橋剤との架橋を介して架橋けされることにより結合されてなる請求項8に記載のフィルター。

10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、均一粒径の有機高分子ポリマーの微小粒子（以下、ミクロスフェアとも称する）を規則的に配列し、さらに各粒子間を固定化、例えば架橋け用官能基を介して架橋けすることにより固定する秩序配列構造体およびその製造方法に関する。さらに本発明は、該秩序配列体のフィルター（マイクロフィルター）に係る用途に関する。

【0002】

20 【従来の技術】 ポリマーのミクロスフェアとは、直径数10nmから数10μm程度のポリマーの微小球体であり、微小球体内の分子が架橋け固定されたもの（これを特にミクロゲルという）と架橋けされていないものとがある。

【0003】 このポリマーのミクロスフェアについては、製造法およびその独特な性質（例えば、微粒子であること、大きな表面積、各種の表面的性質、架橋度等）を生かした利用法に関する研究が進められ、工業化されている。ポリマーのミクロスフェアの製造法としては、乳化重合法、液面展開法、噴霧法等があり、ポリマーのミクロスフェアとしての利用法としては塗料、接着剤、ゴム、コーティング剤、診断薬、高分子ドラッグ、触媒等の多分野に応用例がみられる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ミクロスフェアは、ポリマーの分散体であり、粒径が小さいという特徴を利用して従来から多分野に応用されているが、これまで、球形であること、狭い粒径分布に由来する特性、例えば球体間の空隙が極めて均一な空隙になり得る等のポリマーのミクロスフェアに特有な性質はあまり利用されていない。また、塗料、コーティング剤等においては成膜が行われているが、構造体の内部について球体を規則的に配列することは行われていない。また、このような配列体の応用についても同様に未だ提案されていない。

【0005】 本発明は、ミクロスフェアの特有の性質を利用して規則的に配列した構造体およびその製造方法並びにその用途としてのフィルターを提供することを目的としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するた

め、本発明では、ミクロスフェアの球形の形状、狭い粒径分布、表面に付与した電荷等を利用して粒子を規則的に配列した後、粒子を相互に固定化させ、例えば橋架けにより固定化させることにより、規則的に配列した構造体を製造するものである。

【0007】すなわち、本発明の第1発明は以下の①～③の工程からなることを特徴とする固定化された単層または多層積層秩序配列構造体の製造方法に関する。①粒子表面に存在する極性基による界面活性機能により分散媒体中に分散してなる分散媒体に実質的に相溶しない有機高分子からなる実質的に粒径の均一な球形の粒子を分散質とする分散液から、該分散液に含まれる該粒子以外の他の電解質を選択的かつ実質的に除去する工程、②該分散液を静置状態に維持しながら分散媒体を実質的に除去することにより該粒子が実質的に秩序配列した単層または該単層が複数層に積層した粒子の秩序配列単層体または多層積層体を得る工程、および③配列した相接触する各隣接粒子間を化学的に固定化させる工程。

【0008】また、第2発明は以下の④～⑥の工程からなることを特徴とする架橋固定化された単層または多層積層秩序配列構造体の製造方法に関する。④粒子表面に架橋用官能基を有しかつ該粒子表面に存在する極性基による界面活性機能により分散媒体中に分散してなる分散媒体に実質的に相溶しない有機高分子からなる実質的に粒径の均一な球形の粒子を分散質とする分散液から、該分散液に含まれる該粒子以外の他の電解質を選択的かつ実質的に除去する工程、⑤該分散液を静置状態に維持しながら分散媒を実質的に除去することにより該粒子が実質的に秩序配列した単層または該単層が複数層に積層した粒子の秩序配列単層または多層積層体を得る工程、および⑥前記粒子表面の架橋用官能基および/または極性基同士あるいは必要に応じて加えられた架橋剤と共に架橋させることにより配列した相接触する各隣接粒子間を固定化させる工程。

【0009】これらの第1発明および第2発明において、有機高分子が実質的に三次元網目構造を有する有機高分子であることが好ましい。

【0010】第3発明は、実質的に均一粒径の有機高分子架橋粒子が最密充填構造をもって単一の層に配列してなりかつ相接触する隣接粒子間が化学結合により固定化されてなることを特徴とする粒子配列層に関する。

【0011】第4発明は、実質的に均一粒径の高分子架橋粒子が最密充填してなりかつ相接触する互いに化学結合により固定化されてなる粒子配列層が相接して複数積層され、かつ配列層間の相接触する各隣接高分子粒子間も互いに化学結合により固定化されてなることを特徴とする秩序配列多層積層構造体に関する。

【0012】第3発明および第4発明において、前記結合が粒子表面の橋架け用官能基同士または該官能基と架橋剤との架橋を介して橋架けされることにより結合され

てなることが出来、また、有機高分子粒子が三次元網目構造により構成されてなる高分子粒子であることが好ましい。

【0013】さらに本発明の第5発明は、実質的に均一粒径の高分子架橋粒子が最密充填してなりかつ相接触する各隣接粒子間が互いに化学結合により固定化されてなる粒子配列層が相接して複数積層され、かつ配列層間における相接触する各隣接高分子粒子間も化学結合により固定化されてなる秩序配列多層積層構造体からなることを特徴とするフィルター（マイクロフィルター）に関する。

【0014】この場合、前記結合が粒子表面の橋架け用官能基同士または該官能基と架橋剤との架橋を介して橋架けされることによりなされることが好ましい。以下に本発明をさらに説明する。

【0015】＜高分子ミクロスフェア＞

本発明においては、まず初めに粒子表面に存在する極性基による界面活性機能により分散媒体中に分散してなるコロイド領域に属する高分子ミクロスフェア、すなわち微小球体を用いるものである。しかも後述のように該高分子ミクロスフェアは、均一な粒径をもち、粒子内の分子間で三次元網目構造、すなわち架橋構造を有していることが好ましく、また該高分子ミクロスフェアから得られた高分子ミクロスフェア配列体の粒子間をも化学結合、例えば架橋するために、これらの高分子ミクロスフェアは架橋用官能基を有することが必要である。

【0016】すなわち、本発明において出発原料となる有機高分子粒子として必要な条件は、1)形状が球形であること、2)粒径が均一であること、3)粒子表面に界面活性機能を持つ極性基を有し、表面が荷電していること、4)粒子表面に粒子間架橋をさせるための官能基を有すること、および5)好ましくは、粒子内の分子が架橋して三次元網目構造をなすこと、である。また、該高分子粒子は分散媒に不溶であることが必要であるが、膨潤することは差し支えない。

【0017】次に、これらの必要条件について説明する。

【0018】まず、粒子を規則的に配列させるためには、粒子が球形でかつ実質的に均一粒径を持つことが必要である。

【0019】該有機高分子粒子の粒径は、界面活性能により適宜の分散媒体に分散し得る粒子ならばいずれの粒径のものでも使用できるが、好ましくは10nm～90μmの範囲のものである。また、有機高分子粒子の粒径分布は、実質的に均一粒径を持つことが必要であるが、全粒子中の90%以上のものが平均粒径の±10%以内で、かつ残余のものが平均粒径の±30%程度以内であれば良い。分散媒は、水とは限らず、高分子粒子に溶解せずに分散し得るものならば有機高分子の種類および極性基の種類に応じて適宜の媒体が使用できる。この

ような、水以外の分散媒にはアセトニトリル等の極性溶媒が例示される。しかしながら、水が最も好ましい。従って、以下の説明では、特に断わらない限り分散媒として水を用いて説明する。

【0020】次に、粒子はそれ自身の有する機能により、言い替えると乳化剤等の助けを借りることなく適宜の分散媒中で分散する必要がある。これは、粒子の表面に乳化剤等が存在すると粒子を規則的に配列させるときおよび粒子間を架橋させるときに悪影響を及ぼすためである。このため、粒子はそれ自身の有する機能により分散媒中で分散する必要があり、粒子表面に界面活性機能を持つ極性基を一種または複数種有することが必要となる。

【0021】界面活性を有する極性基は、公知のイオン性またはノニオン性の基であることが出来る。例えば、カチオン性基としては、脂肪族または芳香族アミノ基、オニウム基、例えば脂肪族、芳香族または含窒素複素環の第4級アンモニウム基、ホスホニウム基、スルホニウム基等である。アニオン性基としては、カルボキシル基、スルホン基、硫酸エステル基あるいはリン酸エステル基等である。ノニオン性基としては、水酸基、エーテル基、エーテルエステル基、エステル基、アミド基等である。

【0022】いずれにしろ有機高分子からなる粒子は、それ自体で水中に分散し得るように粒子表面に適宜に界面活性機能を有する極性基を一種または複数種持つことが必要となる。これらの極性基がイオン結合性のものであれば粒子表面は電荷を有しており、また共有結合のものであっても、成分原子の電気陰性度の違いのため電子雲の分布がかたよりを持つためポリマー粒子の表面は電荷を有している。この粒子表面に電荷を有することは、後の工程で粒子を規則的に配列させるために必須の条件となる。

【0023】なお、ここで粒子表面に複数種の極性基が存在する場合には、極性基は同一電荷を有することが必要であり、同一の電荷を有する限り異なる種類の極性基であることが出来る。

【0024】また、後述の精製のための脱塩工程において、有機高分子粒子が凝集を起こさないよう予めこれらを選択しておく必要がある。なお、極性基の濃度は目的とする粒子の粒径および極性基の種類に応じて適宜選択すれば良い。

【0025】本発明の有機高分子粒子は、これを規則的に配列したのちに相接する粒子同士を架橋するため、粒子表面に架橋可能な官能基を有することが必要である。この官能基は、前記界面活性機能を有する極性基と別異の基であっても、また同一の基であっても良い。前記官能基と極性基が同一であると、高分子粒子の製造およびその後の固定化等が容易であるので好ましい。

【0026】この架橋反応は、適宜に添加される架橋剤

とこれら架橋用官能基との反応であっても、隣接する粒子表面の官能基同士の反応であってもよい。従って、該官能基の種類としても、これら二種の反応のうちどちらの反応性を有するものであってもよい。

【0027】前者の反応性を有する官能基の例としては、エステル化反応性を有するカルボキシル基等の酸基または水酸基、アミド化、4級化あるいはジアソカップリング反応性を有する第一級、第二級、第三級アミノ基またはピリジル基等の複素環基、あるいは開環によるエステル化、イミン化に利用できるエポキシ基等、さらには酸アミド基、アルデヒド基、ハロゲン基等が挙げられる。また後者の反応性を有する官能基の代表例として、付加重合反応性を有するビニル基等の重合性不飽和基、開環重合反応性を有するエポキシ基あるいは分子間脱水によるエーテル化が可能なメチロール基等がある。このほかでも従来公知の反応により架橋させることの可能な基ならいずれのものであってもよい。

【0028】また、これらのポリマー中の架橋用官能基の密度としては、500モノマー単位から2モノマー単位に対して1個の架橋用官能基を導入すればよい。

【0029】なお、この有機高分子粒子は、分散媒体に溶解しないものであるが、マイクロフィルター等の用途に使用するには三次元網目構造を有する粒子、例えばそれ自身架橋されたいわゆるミクロゲルでかつ膨潤しないものであることが好ましい。

【0030】＜高分子ミクロスフェア分散液の製造＞

本発明において原料として使用することができるミクロスフェアは、乳化重合またはポリマーの溶液を大量の分散媒（水）の中に注いで乳化させることにより製造することができる。この二つの方法について以下に説明する。

【0031】＜乳化重合による方法＞

乳化重合においては、先に述べたように有機高分子は粒子表面に存在する極性基の働きにより、乳化剤等の助けを借りることなく分散媒（水）中で分散される必要がある。

【0032】この粒子表面に極性基を導入するには、極性基を有するモノマーを重合または共重合させる方法と、重合に際して後述する高分子界面活性剤を使用する方法とがある。ここで、高分子界面活性剤を使用する方法においても極性基を有するモノマーを重合または共重合させることもできる。また、高分子界面活性剤は、重合中にモノマーと反応し得るいわゆる反応性高分子界面活性剤であることが好ましい。

【0033】界面活性機能を持った極性基を有する両親媒性（同一分子内に親水性および親油性の基を有する）のモノマーの例として、（メタ）アクリル酸、マレイン酸等の α 、 β -不飽和モノもしくはジカルボン酸およびその塩あるいはアミドおよびN-ビニルピロリドン、N-ビニルイミダゾール、ビニルピリジン等の含複素環不

飽和化合物等が挙げられる。

【0034】上に挙げたモノマーを、乳化重合により単独あるいは同種または異種の複数モノマーと共重合させることにより、粒子表面に界面活性機能を持った極性基を有する有機高分子の分散体を製造することができる。共重合の場合には、先に述べたように同一電荷を有することが必要であり、かつ極性基同士が反応しないものであることが必要である。

【0035】また、これらのモノマーと親油性のモノマーおよび極性あるいは界面活性機能の弱いモノマーとを共重合させることが出来る。親油性モノマーの例としてスチレン、ビニルトルエン等の不飽和芳香族、極性あるいは界面活性機能の弱いモノマーの例としてエチルビニルエーテル、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸エステル等が挙げられる。

【0036】乳化重合により製造したミクロスフェアは球形で実質的に均一な粒径を持つことが必要であるが、これは界面活性機能を有する極性基の種類および濃度あるいはポリマー濃度を適宜選ぶことにより製造することが出来る。

【0037】粒子内の分子間が架橋され三次元網目構造となったミクロゲルを製造するには、ジビニルベンゼン、アルキレングリコールジ(メタ)アクリレート等の多官能性不飽和モノマーを共重合させればよい。

【0038】一方、高分子界面活性剤としては、上記の界面活性機能を持った極性基を有するモノマー、例えば4-ビニルピリジン(以下、4VPと称する)の単独または共重合体あるいはこれを4級化することによりさらに界面活性機能を向上させたポリマー等がある。さらにこれらのポリマーを、不飽和結合を有するハロアルカン等による4級化反応等で重合性不飽和基を導入し反応性高分子界面活性剤として使用することが好ましい。

【0039】＜ポリマー溶液からの乳化による方法＞
ポリマーの溶液を大量の分散媒(水)の中に注いで乳化させる方法において、原料として使用するポリマーは、上記の界面活性機能を持った極性基を有するモノマーの単独または共重合体あるいはこれを4級化する等によりさらに界面活性機能を向上させることにより製造することが出来る。4VPのような極性基を有するモノマーの重合は、通常ラジカル重合により行われるが、重合方法としては乳化重合の他、適宜の有機溶媒を用いた溶液重合あるいは懸濁重合、さらに塊状重合等いずれの方法で行ってもよい。

【0040】かくして得られたポリマーを必要に応じて未反応モノマーやオリゴマー等を除去し、また必要に応じて化学的修飾を施したのち適宜の有機溶剤に溶解させてポリマー溶液とする。

【0041】このポリマー溶液を大量の分散媒中に急速に攪拌しながら注ぎ込むことにより分散媒中に分散したミクロスフェアを製造することが出来る。

【0042】このようにポリマー溶液からの乳化によりミクロスフェアを製造する場合にも、形状が球形で粒径を均一にするには界面活性機能を有する極性基の種類および濃度あるいはポリマー濃度を適宜選ぶことにより製造することが出来る。ここで、ポリマーを乳化させる前に、先に述べた化学的修飾、例えばポリマー中の官能基を4級化する等により界面活性機能を向上させて粒径を制御することも出来る。

【0043】また、この方法で製造したミクロスフェアを三次元網目構造のミクロゲルとするには、例えばポリ4VP(以下、P4VPと称する)のようなポリマーを乳化させた後にジハロアルカン等を反応させて粒子内の分子を架橋させればよい。なお、この粒子内部のポリマー分子間の架橋反応は、粒子を規則的に配列したのちの隣接粒子間の架橋と同時に、またその前のいずれかの時点において実施してもよい。

【0044】＜架橋用官能基の導入＞

先に述べたように、本発明の有機高分子粒子は、これを規則的に配列したのちに相接する粒子同士を架橋するため、粒子表面に架橋可能な官能基を有することが必要であり、この官能基は、前記界面活性機能を有する極性基と別異の基であっても、また同一の基であっても良い。また、この架橋反応は、適宜に添加される架橋剤とこれら架橋用官能基との反応であっても、隣接する粒子表面の官能基同士の反応であってもよい。

【0045】前者の反応を利用する場合には、前記界面活性機能を有する極性基と同一の基による方法が有利である。

【0046】後者の隣接する粒子表面の官能基同士の反応により架橋する場合は、通常、反応に利用できる官能基は前記界面活性機能を有する極性基と別異の基である。このような架橋反応に利用できる官能基の代表例である付加重合反応性を有するビニル基は、例えばP4VPにクロロメチルスチレン(以下、CMSと称する)を4級化により付加させることにより粒子表面に導入することが出来る。

【0047】

＜高分子ミクロスフェア分散液の具体的な製造方法＞

本発明の有機高分子粒子の分散してなる分散液は、具体的には例えば次のような3種類の方法で製造することが出来る。まず、第一は前記の乳化重合による方法のうち高分子界面活性剤を使用しないで共重合する方法である。第二の方法は前記の高分子界面活性剤を利用した乳化重合による方法である。また、第三の方法は、ポリマー溶液からの乳化による方法である。以下に詳細に説明する。

【0048】(1)すなわち、第一の方法は、4VP、N、N-ジメチルアミノスチレン(以下、DMASと称する)、β-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルイミダゾール

(以下、VIと称する)等のビニル基と3級アミノ基を有する両親媒性モノマーをそれ自身の界面活性機能を利用して、親油性の2官能性または3官能性モノマー、例えばオレフィン性二重結合を2個またはそれ以上有するジビニルベンゼン(以下、DVBと称する)、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート等と水中で乳化共重合することによりミクロスフェアを製造する方法である。

【0049】ラジカル開始剤は、通常のもの、例えばアゾビスイソブチロニトリル(以下、AIBNと称する)あるいは2, 2-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジハイドロクロライド(以下、V-50と称する)等を常法に従い用いる。4VPおよびDVBの共重合の例により説明する。すなわち、4VP濃度; 0.5~20重量%、好ましくは1~10重量%、DVB仕込濃度(DVBモル数/4VPモル数); 0.1~50%の条件で、反応温度30~80℃、反応時間10分~数十時間の範囲で反応させる。

【0050】かくすることにより得られた有機高分子粒子は、球形でかつ実質的に均一な粒径を持ち、架橋剤としての親油性モノマーにより架橋されているので、いわゆるミクロゲルとなる。また、その粒子表面には親水基であるピリジン環が存在し、これにより該粒子は安定に水中に分散する。

【0051】さらに該粒子は、ピリジン環を有しているためこれを架橋用官能基として利用し、例えば4級化反応による架橋剤であるジョードブタン(以下、DIBと称する)により粒子間の架橋をすることが出来る。また、ピリジン環とCMSを反応させて粒子表面に重合性不飽和二重結合を導入して粒子間の架橋反応に利用することもできる。

【0052】(2)第二の方法は、第一の方法で用いたモノマー類と同様のモノマー類を反応性高分子界面活性剤を利用して乳化重合することにより目的とするミクロスフェアを製造する方法である。反応性高分子界面活性剤としては、4VP等のビニル基と3級アミノ基を有するモノマーの重合体を4級化し、さらにビニル基等の重合性不飽和二重結合を導入したものを利用する。

【0053】「反応性高分子界面活性剤の製造方法」

この方法で使用する反応性高分子界面活性剤は、例えば次のような処方で製造することができる。

【0054】まず、4VP等のビニル基と3級アミノ基を有するモノマーを重合し、ついで得られたポリマーが有する窒素原子を部分的に4級化してポリマーに大きな界面活性機能を付与する方法である。ここで、4級化剤としてビニル基等の重合反応性の官能基を有するものを所望の割合で使用し、4級化と同時に重合反応性を付与することによって反応性高分子界面活性剤を得ることができる。

【0055】P4VPの4級化を例にとって説明する。

【0056】<P4VPの製造>

4VPをメタノール(以下、MeOHと称する)等の適宜の溶媒中で30~80℃の範囲で、数分から数十時間の範囲の時間で常法に従い重合させることによりP4VPを得る。ラジカル開始剤は、適宜に通常のもの、例えばAIBN、あるいはV-50等を常法に従い用いることもできる。P4VPの分子量は、適宜に選択できるが、通常は1万~50万までである。

【0057】

<部分4級化による反応性の付与および界面活性機能の向上>

まず、P4VPを溶解する溶剤、例えばMeOH等にP4VPを溶解させ、ポリマー中のピリジン環の窒素原子とビニル基を含むハロゲン化アルキルとを反応させる4級化反応を利用して、ビニル基を導入する。

【0058】すなわち、4級化用官能基とオレフィン性二重結合を有する化合物、例えば、CMSをその4級化能を利用して、室温から80℃の温度範囲で、1時間から数十時間反応させることによりP4VPのピリジン環の窒素原子に結合させる。

【0059】続いて、ヨウ化メチル(以下、MIと称する)等の分子内にビニル基を含まない4級化剤をP4VPのピリジン環の窒素原子に結合させ、ポリマー分子の親水性を向上させ界面活性機能を高める。反応温度、時間とも上記CMSの条件と同様である。

【0060】導入するCMSおよびMIのモル数は、反応性高分子界面活性剤の目標性状その他から適宜に決定される。

【0061】かくすることにより、ビニル基を有する反応性界面活性剤である反応性の部分4級化P4VPを製造することができる。

【0062】「ミクロゲルの製造」

この方法は、重合反応装置中で、適宜、上記反応性界面活性剤を乳化剤とし、ビニル基と3級アミノ基を有する両親媒性モノマー、および架橋剤としての親油性の2官能性または3官能性モノマー、例えばオレフィン性二重結合を2個またはそれ以上有するモノマーとを水中で乳化共重合させる方法である。

【0063】ビニル基と3級アミノ基を有する両親媒性モノマーの例として4VP、DMAS、β-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、VI等がある。

【0064】架橋剤としての親油性の2官能性または3官能性モノマー、例えばオレフィン性二重結合を2個またはそれ以上有するモノマーの例としてメチレン(ビスアクリルアミド)等のビスアクリルアミド、(エチレングリコール)ジメタクリレート等の(アルキレングリコール)ジ(メタ)アクリレート、DVB等のジビニル芳香族炭化水素等が挙げられる。

【0065】4VPとDVBの共重合の例によりミクロ

ゲルの製造方法を説明する。すなわち、4VP濃度；0.5～20重量%、好ましくは1～10重量%、反応性界面活性剤／4VP比；50%以下、DVB仕込濃度（DVBモル数／4VPモル数）；0.1～50%の条件で、反応温度30～80℃、反応時間10分～数十時間の範囲で反応させる。

【0066】かくすることにより乳化重合されてなる有機高分子は、球形でかつ実質的に均一な粒径を持ち、粒子内部が架橋されたゲルであって、その表面部分の4級化窒素原子により安定に水中に分散される。

【0067】該粒子も、ピリジン環を有しているためこれを架橋用官能基として利用し、例えば4級化反応による架橋剤であるDIBにより粒子間を架橋することが出来る。また、ピリジン環とCMSを反応させて粒子表面に重合性不飽和二重結合を導入して粒子間の架橋反応に利用することもできる。

【0068】(3) 第三の方法は、官能基を有するビニル系モノマーを有機溶媒中で重合または共重合させてポリマー溶液を得たのち、これを水中に注いで乳化させ、ついで前記の官能基と反応してポリマー分子を相互に橋架けする多官能性の油性架橋剤を用いてマイクロゲルを製造する方法であり、例えば4VP等のビニル基と3級アミノ基を有するモノマーを重合し、さらに有機溶媒中において水への分散能を向上させるため部分4級化反応を実施したのち、該ポリマー溶液を水中に注ぎ乳化させて微小粒径の単分散マイクロスフェアとし、さらに多官能性の油性4級化剤により粒子内のポリマー分子を架橋させることによりマイクロゲルを製造する方法である。

【0069】モノマーとして4VPを使用した場合について説明する。重合方法は、乳化剤等の不純物の入らない方法ならラジカル重合、イオン重合のいずれの方法でもよく、溶液重合等でもよい。例えば、上記の第2の方法における反応性高分子界面活性剤製造の場合の4VPの重合の場合と同様に行えばよい。

【0070】(部分4級化)
重合により得られたP4VPを、適宜の溶媒、例えばMeOHとトリクロロエタン（以下、TCEと称する）の混合溶剤に溶解させ、4級化剤、例えばMIを30～80℃の温度範囲で1時間～数十時間反応させP4VPの有するピリジン環中の窒素原子を部分4級化させる。このときの4級化率は、次の工程でこのポリマーを水中に分散させてマイクロスフェアとするときに必要とされる分散能に応じて決められる。また、残余の窒素原子は次の橋架け反応、さらに粒子が規則的に配列された後に隣接粒子相互の架橋固定化にも用いるため、P4VPのうちの5～90モル%の窒素原子を4級化すればよい。

【0071】(エマルジョン化)
上記の方法で部分4級化したP4VPの溶液を、高速で攪拌しながら大量の水中に注ぐことにより粒径の均一なマイクロスフェアを製造することが出来る。

【0072】(部分4級化ポリマーの橋架け)

次に、上記で得られたマイクロスフェアの粒子内において分子間架橋させ3次元網目構造のマイクロゲルにする。

【0073】部分4級化P4VPには、そのピリジン環中に窒素原子が存在するのでこれを利用してDIB等の親油性の2官能性4級化剤により4級化反応を利用して架橋する。この橋架けは、部分4級化P4VPのマイクロスフェアに、DIBのTCE等の極性溶媒溶液を加えて30～80℃で1～数十時間反応させることにより橋架けを行なう。この場合も、全てのピリジン環の窒素原子を4級化することは必要でない。残余の窒素原子は、粒子の固定化に利用される。

【0074】かくすることにより、安定な架橋されたマイクロゲルの水分散液が得られる。

【0075】上記の方法で、粒径分布幅の狭いマイクロスフェアないしマイクロゲルが得られるのは、粒径が粒子表面に存在する電荷の量に規定されるためである。すなわち、粒子表面の電荷の量はポリマーが限定されればその粒径の2乗に比例し、このため重合または粒子形成の過程で、粒径が大きくなると表面電荷の量も大きくなり、同一電荷をもつモノマーあるいは他のポリマー粒子に対する斥力が大きくなり、これらを粒子内に取り込むことが出来なくなる。従って、粒径が一定の大きになると粒子が肥大化できなくなり、均一な粒径のマイクロスフェアが得られることになる。

【0076】以上の各方法により得られた有機高分子の安定な分散液を用いて次の工程で粒子の規則配列体を製造する。

【0077】これまでに説明したマイクロスフェアの製造方法はいずれも実質的に分散粒子の粒径分布が単分散であるか、あるいはそれに近い粒子径分布の狭いものが製造されるのに適した方法である。しかしながら、従来公知のソープフリー重合を利用することもでき、また適当な分別方法を利用できるならば、上記以外の広い粒子分布を有する分散粒子の分散液製造方法であっても、特定粒径に分別し、これを利用することもできる。

【0078】<粒子の配列>

このようにして、例えば媒体としての水中に安定に分散し、界面活性機能を有する極性基および粒子間架橋用の反応性官能基を持ち、球形でかつ実質的に単分散の粒径分布の高分子マイクロゲルを含む分散液が得られる。

【0079】この水分散液を静置した状態で濃縮し、最終的には乾燥することによりマイクロゲルの秩序配列構造体が得られる。このため、マイクロゲルの水分散液濃度は、高低により濃縮、乾燥に要する時間が変わるだけで、特に制限はない。

【0080】(粒子の分散液の精製)

本発明においては、分散した高分子粒子を含む媒体中には、実質的に低分子電解質が存在しないものを用いることが肝要である。すなわち、イオン解離性極性基をもつ

単量体を使用した場合等は、有機イオンである該モノマーが水媒体中に存在することになる。

【0081】本発明においては、ポリマー以外の電解質が存在すると後述の電気二重層の発現を妨げたり弱めたりするため、このような対イオンも含めて低分子イオンは実質的に除去するようにしなければならない。さらに、電解質物質でなくとも、共存する低分子量物質は、粒子が規則的に配列することの妨げになり得るからこれも除去することが必要である。

【0082】これらの不純物を除去するには、コロイド 10 精製のために用いられる半透膜を利用する通常の透析方法により除去すれば良い。半透膜としてセロファンその他の高分子膜あるいはパイプを用いる透析方法が適宜に利用できる。また電気透析法も適宜に利用できる。この透析には通常数時間～数十時間かければ十分である。

【0083】もちろん低分子イオンおよび非イオン性低分子物質の選択的な除去が可能である限り他の適当な方法を採用することもできる。

【0084】(粒子の規則的な配列)

次いで、本発明においては可能な限り分散した粒子の電気的環境を乱さないようにしながら分散媒を蒸発させて分散質濃度を向上させ、最終的には分散液から分散媒体を実質的に除去する。

【0085】具体的には、例えばこの高分子粒子を含む水分散液を平型容器または平板上にキャストし、液を静置状態で水を乾燥蒸発させる。この媒体の除去は可能な限り荷電粒子の電気的環境が乱れないように、あるいは対流等により粒子が激しく動かないように行なう。

【0086】なお、マイクロゲルがキャストにより規則的に配列するのは、陽イオンまたは陰イオンもしくはイオン化せずに荷電した粒径の均一なマイクロゲルの周囲に電気二重層ができ、この電気二重層が相互に反発し合うため、乾燥の途中でマイクロゲルの濃度が高くなる過程で粒子間相互の距離をできるだけ大きく保とうとし、その結果、各粒子が規則的に配列するようになるためである。

【0087】以上のようにして、有機高分子の分散液を静置状態で乾燥させれば粒子が規則正しく配列した配列構造体の乾燥膜が得られる。この状態は、乾燥膜が虹色を発する鮮やかな虹彩が認められることによっても確認できる。これは、微細な球体が規則的に配列すると光の干渉により虹色が発生するためである。

【0088】この配列状態は、粒子が単層に最密充填なされる層が、複数層秩序正しく積層されてなる配列構造を有することが、透過型あるいは走査型電子顕微鏡により観察される。

【0089】＜粒子間の固定＞

秩序配列構造体を構成するマイクロゲルを相互に架橋する方法として、通常のポリマーの架橋方法を利用することができる。例えば、ポリマー分子内にある酸基、水酸基、アミノ基、複素環基、エポキシ基等の官能基と多官 50

能のエポキシ基、酸基、水酸基、アミノ基、ハロゲン化アルキル基等を有し、前記官能基と反応する橋架け剤とを反応させて架橋する方法およびポリマーの分子に二重結合、エポキシ基、水酸基等をペンダントの形で導入し、付加重合、開環重合、あるいは脱水縮合等により架橋する方法である。

【0090】4VPの重合体を例に2種類の方法について説明する。

【0091】第一の方法では、DIBを代表とするジハロアルカン等の2官能性4級化剤のアセトン（以下、ACEと称する）等の溶液を秩序配列構造体中含浸させ、30～80℃に加熱すればアルキレン鎖を介して粒子表面のピリジン環の窒素原子同士が容易に架橋される。

【0092】第二の方法では、ピリジン環と反応する官能基およびオレフィン性二重結合を有する化合物、例えば、CMSを代表とするハロゲン化アルキルビニル芳香族炭化水素等を秩序配列構造体を構成する粒子と反応させて粒子表面に二重結合を導入したのち、加熱することにより二重結合の重合反応を進行させ、秩序配列構造体の隣接した粒子同士を相互に架橋させることができる。

【0093】すなわち、秩序配列構造体をCMSのACE溶液に浸漬させて、適宜に加熱し、通常は室温で反応させ、ピリジン環の窒素原子を4級化させる。かくすることにより秩序配列構造体の構成粒子表面にビニル基が導入される。次に、この秩序配列構造体を適宜に加熱し、通常30～80℃で、先に導入されたビニル基同士を付加重合させることにより、相接する粒子を架橋し固定化する。この場合、ラジカル開始剤として、適宜に通常のもの、例えばAIBNあるいはV-50等を適宜添加して用いることもできる。

【0094】また、マイクロゲルを規則的に配列したのちにCMSと反応させる代わりに、マイクロゲルの水分散体にCMSのACE溶液を加えてこれと反応させたのち規則的に配列させ、しかるのちに加熱することにより二重結合の重合反応を進行させ、秩序配列構造体の隣接した粒子同士を相互に架橋させ、固定化させることもできる。

【0095】なお、粒子が熱可塑性樹脂により構成されてなるときは、各隣接粒子を部分的な熱融着により結合させ、これにより配列構造体を固定化、安定させることもできる。

【0096】規則的に配列したマイクロゲルを相互に架橋する目的は、周囲の環境の変化や物理的な力により規則的な粒子の配列が乱されるのを防ぐことである。すなわち、架橋されないものはその後の配列体の使用が制限される。もちろん配列体の用途によっては、架橋する必要もない。

【0097】このように、本発明の方法により得られる構造体は、互いに橋架けされた実質的に均一粒径の高分子架橋粒子が規則的に配列してなる一層または多層の規

規則配列体である。一層からなる配列体は、例えば分散液を適宜の液面に展開しこれを取り乾燥することにより得られる。多層の場合の層の重なり数は、任意であって濃縮乾燥の際に電気的環境あるいは熱運動による乱れがない限り特に制限がない。通常、前述のようなキャスト（流延）による場合は1mm以下の厚みのものである。

【0098】＜フィルターとしての使用方法＞

全く同じ大きさの真球を最密充填した場合、その空間部分を通して球体の大きさは最密充填された球体の大きさの約10分の1であることが知られており、これを利用して粒子を分別することができる。本発明により製造した規則配列構造体も、粒子分別のためのフィルターとして利用できる。

【0099】粒径の非常に小さなマイクロゲルを用いてフィルターを製造すれば、その配列体の有する空間部分も微小となり分子篩として利用することもできる。すなわち、適宜の支持体上に本発明の秩序配列体を形成すれば、固定化された秩序配列体それ自身でもってマイクロフィルターとなる。

【0100】ここでは、ガラスフィルターを支持体として具体的に説明すると、適宜に親和性を付与したガラスフィルターに、特定粒径のマイクロゲル分散液を注入し、乾燥後配列粒子間を固定化する。次に、既に充填したマイクロゲルよりも粒径の小さいマイクロゲルをさらに充填し、乾燥固定化する。必要に応じてこれを繰り返すことによりマイクロフィルターが形成される。該マイクロフィルターの排除限界粒径は、配列粒子が最密充填であるためにその粒径に依存する。

【0101】

【発明の効果】本発明の方法により、微細な粒子が固定化され極めて秩序正しく配列した配列体得られる。従って、本発明の配列体はフィルター用途に最適である。

【0102】

【実施例】以下、実施例等により本発明を詳述する。

【0103】製造例1

攪拌機、凝縮器および窒素導入管を供えた三つ口フラスコに窒素雰囲気下で水1000mlを入れ4VP50gおよびDVB2.5gを分散させた後、70℃で開始剤V-50を1g加え8時間重合したところ、収率約100%で、粒径 690 ± 30 nmのマイクロゲルの水分散液が得られた。

【0104】参考例：反応性高分子界面活性剤の調製
4VPモノマー100g、溶媒MeOH100ml、開始剤AIBN0.5gを封管用ガラスアンプルに入れ均一に混合し、ドライアイス/MeOHで冷却しながら脱気封管した後、60℃の恒温槽内に入れ24時間重合させた。重合後、ポリマーを水中に沈殿させ、減圧乾燥により分子量24万のP4VPを得た。

【0105】得られたポリマーを10倍量のMeOH/

TCE混合液（容量比2/3）に溶解させた後、4VP単位の20モル%のCMSを加え、室温で24時間攪拌反応させてポリ4VPを部分的に4級化し、二重結合を導入した。

【0106】ついで、これに4VP単位に対して60%のMIを加え、室温で24時間攪拌反応させてポリ4VPを部分的に4級化して、反応性高分子界面活性剤を製造した。

【0107】この反応性高分子界面活性剤は、分子内に4級アンモニウムイオン構造と二重結合とを有するもので、疎水性モノマーを乳化させることが可能でありかつモノマーと反応することが可能である。

【0108】製造例2

製造例1において、参考例で製造した反応性高分子界面活性剤を4VPモノマーに対して0.3wt%添加して重合を実施したところ、粒径 300 ± 12 nmのマイクロゲルが得られた。

【0109】反応性高分子界面活性剤の製造およびこれを用いたマイクロゲルの製造プロセスのスキームを図1に示す。

【0110】製造例3

製造例2において、反応性高分子界面活性剤の添加量を4VPモノマーに対して5.0wt%とすると粒径は 100 ± 5 nmとなった。4VP濃度を1wt%、反応性高分子界面活性剤を4VPに対して5.0wt%とすると粒径は 70 ± 4 nmとなった。

【0111】このように反応性高分子界面活性剤およびモノマーの添加量を変えることによりマイクロゲルの粒径を調節することが可能であった。

【0112】製造例4

4VPモノマー150g、溶媒MeOH100ml、開始剤AIBN0.5gを封管用ガラスアンプルに入れ均一に混合し、ドライアイス/MeOHで冷却しながら脱気封管した後、60℃の恒温槽内に入れ24時間重合させた。重合後、ポリマーを水中に沈殿させ、減圧乾燥により分子量64万のP4VPを得た。

【0113】得られたポリマーを10倍量のMeOH/TCE混合液（容量比2/3）に溶解させた後、4VP単位に対して20モル%のMIを加え、60℃で24時間攪拌反応させてポリ4VPを部分的に4級化した。

【0114】部分的に4級化したポリマーの溶液に大量の水を加えて溶液を乳化させ、さらにポリマー中の4VP単位に対し5モル%のDIBを加え30℃で24時間反応させてミクロスフェア内部を橋架けし、粒径 80 ± 5 nmの安定なカチオン性のマイクロゲルを得た。

【0115】本製造例によるマイクロゲルの製造プロセスのスキームおよびマイクロゲルの赤外線チャートを図2および図3に示す。

【0116】製造例5

製造例4において、部分4級化するときのMIの添加

量を4VPに対して75モル%とすると、粒径 20 ± 1 nmのマイクロゲルが得られた。

【0117】製造例4および5の方法では、部分4級化の程度を調節することによりマイクロゲルの粒径を調節することが可能であり、かつ製造例1～3の方法と比較して相対的に粒径の小さなマイクロゲルを製造することが可能であった。

【0118】製造例6

製造例1の操作で、モノマーとして4VPの代わりにDMASを用いて反応を実施し、粒径 600 ± 20 nmのマイクロゲルの水分散液を得た。

【0119】製造例7

製造例1の操作で、モノマーとして4VPの代わりにN, N-ジメチル-β-アミノエチルアクリレートを用いて反応を実施し、粒径 120 ± 10 nmのマイクロゲルの水分散液を得た。

【0120】製造例8

製造例1の操作で、モノマーとして4VPの代わりにビニルイミダゾールを用いて反応を実施し、粒径 510 ± 20 nmのマイクロゲルの水分散液を得た。

【0121】製造例9

製造例1において、4VPの代わりにメタクリル酸、DVBの代わりにエチレングリコールジアクリレートを用いて重合を実施した。その結果、粒径 120 ± 10 nmのマイクロゲルの水分散液が得られた。

【0122】製造例10

製造例1において、4VPの代わりにジメチルアミノプロピルアクリルアミド、DVBの代わりにエチレングリコールジアクリレートを用い、さらにN-メチロールアクリルアミド6.3gを加えて重合を実施した。その結果、粒径 140 ± 10 nmのマイクロゲルの水分散液が得られた。

【0123】実施例1

製造例1で得られた粒径690 nmのマイクロゲルの水分散液を透析により精製した。透析は、マイクロゲルの水分散体をセロファン製の半透膜に入れて5倍量のイオン交換水を用いて実施し、水は1日に1回ずつ取り替え、室温で1週間継続した。

【0124】精製したマイクロゲルをテフロン板上にキャストしたのち、60℃の恒温乾燥器で乾燥し、成膜した。乾燥成膜の過程で虹彩が発現するのが観察された。

【0125】DIB2gをACE100mlと混合した液の入っている容器に、得られた膜を1日浸漬した後、60℃の恒温乾燥器で8時間加熱し、マイクロゲルの粒子間を相互に架橋した。

【0126】架橋後の秩序配列構造体の表面および破断面の走査型電子顕微鏡写真を図4および図5に示す。図4～5からマイクロゲルの各粒子が規則的に配列していることが認められた。

【0127】架橋前後の秩序配列構造体をそれぞれP4

VPの良溶媒であるMeOHとTCEの50%ずつの混合溶媒に浸漬したところ、架橋後のものは変化がなかったが、架橋前のものは被膜が崩れマイクロゲルが溶媒に分散した状態になった。

【0128】実施例2～8

製造例1で得たマイクロゲルの代わりに製造例2～8で得られたマイクロゲルを用いて実施例1と同様の操作を実施した。

【0129】いずれの場合も、電子顕微鏡により秩序配列構造体 that 得られたことが確認された。架橋後の構造体はMeOHとTCEの混合溶媒に浸漬しても安定であった。

【0130】実施例9

実施例1の操作で、DIBに代えて2, 2-ビス(4-グリシジルフェニル)プロパン2.2gおよび酢酸0.77gを用いて架橋反応を実施した。得られた被膜をACEとTCEの50%ずつの混合溶媒に浸漬したが変化は認められなかった。電子顕微鏡により秩序配列構造体 that 得られたことが確認された。

【0131】実施例10

実施例9の操作で、製造例1で得たマイクロゲルの代わりに製造例6で得たマイクロゲルを使用して成膜し、さらにDIBに代えて2, 2-ビス(4-グリシジルフェニル)プロパン2.2gおよび酢酸0.77gを用いて架橋反応を実施した。得られた被膜をACEとTCEの50%ずつの混合溶媒に浸漬したが変化は認められなかった。電子顕微鏡により秩序配列構造体 that 得られたことが確認された。

【0132】実施例11

実施例1の操作で、製造例1で得たマイクロゲルの代わりに製造例9で得たマイクロゲルを使用して成膜し、さらにDIBに代えて2, 2-ビス(4-グリシジルフェニル)プロパン2.2gを用い、触媒としてベンジルジメチルアミンをグリシジル基に対して0.1モル%加えて80℃で24時間加熱し、架橋反応を実施した。

【0133】得られた被膜をACEとTCEの50%ずつの混合溶媒に浸漬したが変化は認められなかった。電子顕微鏡により秩序配列構造体 that 得られたことが確認された。

【0134】実施例12

実施例1の操作で、製造例1で得たマイクロゲルの代わりに製造例10で得たマイクロゲルを使用して成膜し、さらにDIBに代えてグルタルアルデヒド2.0gおよび触媒として1規定の塩酸1mlを用いて架橋反応を実施した。

【0135】得られた被膜を水に浸漬したが再溶解は認められなかった。電子顕微鏡により秩序配列構造体 that 得られたことが確認された。

【0136】実施例13

実施例12の操作で、グルタルアルデヒドおよび塩酸

に代えて2, 2-ビス(4-グリシジルフェニル)プロパン2, 2gおよび触媒としてテトラメチルヒドロキシアニモニウムをグリシジル基に対して0.1モル%を用いて架橋反応を実施した。

【0137】得られた被膜を水に浸漬したが変化は認められなかった。電子顕微鏡により秩序配列構造体が得られたことが確認された。

【0138】実施例14

実施例1の操作で、得られた被膜をCMSのACE溶液(濃度10wt%)に浸漬し、室温で24時間反応させた後、60℃の恒温乾燥器で8時間加熱し粒子間の架橋を行った。

【0139】乾燥の過程で虹彩の発現が確認された。成膜架橋後の走査型電子顕微鏡写真による破断面の観察により(図6参照)、マイクロゲル粒子が規則的に配列していることが確認された。

【0140】得られた被膜をMeOHとTCEの50%ずつの混合溶液に浸漬したが変化は認められなかった。

【0141】実施例15

製造例10で得られたマイクロゲルを透析したのち、これにマイクロゲル中のメチロール単位に対して10モル%のグリシジルメタクリレートおよびテトラメチルヒドロキシアニモニウムをグリシジル基に対して0.1モル%を加え、室温で24時間反応させた後、実施例1と同様の方法で精製しテフロン板上にキャストした。これを60℃の恒温乾燥器で8時間加熱し、水を蒸発させかつ粒子間の架橋を行った。

【0142】乾燥の過程で虹彩の発現が観察された。

【0143】得られた被膜を水またはメタノールにそれぞれ浸漬したが変化はいずれも認められなかった。電子顕微鏡により秩序配列構造体が得られたことが確認された。

【0144】実施例16

実施例14の操作で、製造例1で得たマイクロゲルの代わりに製造例10で得たマイクロゲルを使用して成膜したのち、アクロレインのACE溶液に常温で24時間浸漬し、その後60℃の恒温乾燥器で8時間加熱して粒子間の架橋固定化を実施した。

【0145】得られた被膜をACEとTCEの50%ずつの混合溶媒に浸漬したが変化は認められなかった。電子顕微鏡により秩序配列構造体が得られたことが確認された。

【0146】実施例17

(秩序配列構造体より成るフィルターの製造)

ガラスフィルターを支持体として、マイクロゲルの規則配列構造体を充填した微小孔径のフィルターを製造した。

【0147】まず、最大孔径5μmのガラスフィルター5個を水酸化ナトリウム水溶液で処理し、水洗後乾燥した。次に、ガラスフィルターとマイクロゲルとの親和性を高めるため、脱水トリクロロメチルシランのベンゼン溶液をフィルターに2~3回流し、フィルター部にアルキル基を導入した。最後にベンゼンで洗浄し、水洗後に乾燥して支持体とした。

【0148】ガラスフィルター部に、製造例1~5と同様の方法で製造した粒径700, 550, 250, 150および70nmのP4VPのマイクロゲルを次の要領で充填した(図7参照)。

【0149】まず、5個のガラスフィルターのフィルター一部分に粒径700nmのP4VPのマイクロゲルの水分散液を充填したのち、60℃の乾燥器に入れて水を蒸発乾燥させ、P4VPのマイクロゲルの規則配列被膜を得た。次いでDIBのACE溶液に浸した後、60℃の乾燥器に10時間入れてポリマーの粒子間を架橋により固定して、粒径700nmのマイクロゲルを充填したフィルター5個を製造した。

【0150】次に、得られた粒径700nmのマイクロゲル充填のフィルターのうち4個に、上と同様の操作により粒径550nmのマイクロゲルを充填し、架橋により固定した。同様に順次250, 150, 70nmのP4VPのマイクロゲルを充填し、それぞれ孔径の異なるフィルターを製造した。

【0151】すなわち、充填物の最小粒径がそれぞれ700, 550, 250, 150, 70nmである秩序配列構造体より成るフィルターを得た。

【0152】実施例18

(フィルターによるマイクロゲルの篩分け)

実施例17で製造した5種類の孔径の秩序配列構造体より成るフィルターおよびガラスフィルターに、同じく実施例17でフィルター充填に用いた粒径が700, 550, 250, 150, 70nmのP4VPのマイクロゲルの水分散体を流して粒子の透過の有無を測定し、結果を表1に示した。なお、同表において、○はフィルターを透過するもの、×はフィルターを透過しないもの、△は透過するが、透過率が5%以下のものをそれぞれ示す。

【0153】

【表1】

透過物質 充填物質	P4VPマイクロゲル (粒径nm)				
	700nm	550nm	250nm	150nm	70nm
ガラスフィルター	○	○	○	○	○
700nm	×	×	×	×	○
550nm	×	×	×	×	○
250nm	×	×	×	×	△
150nm	×	×	×	×	×
70nm	×	×	×	×	×

【0154】表1に見られるように、ガラスフィルターでは全てのマイクロゲルが透過するのに対して、秩序配列構造体より成るフィルターでは、150nm以上の粒径のマイクロゲルはいずれの場合も透過せず、また150nm以下の充填フィルターでは、70nmのマイクロゲルも透過しない。このため、秩序配列構造体より成るフィルターは、微小粒径の物質の篩分けに利用することが出来る。

【0155】実施例19

実施例17で製造した秩序配列構造体より成るフィルター（充填物の最小粒径；700nmおよび250nm）を用いて実験室において乳化重合により製造したポリスチレンの分別を行った。

【0156】ポリスチレンのテトラヒドロフラン0.25%溶液を各々のフィルターに注いで、フィルター処理前後のポリマーのGPCを測定した。得られたデータを図8に示す。

【0157】フィルター処理後はピークの位置が変わると同時に低分子量の比率が高くなりフィルターによりポリマーが分別されることが認められた。

【0158】実施例20

実施例17で製造した秩序配列構造体より成るフィルター（充填物の最小粒径；150nm）を用いて実験室において乳化重合により製造したポリ酢酸ビニルの分別を行った。

【0159】酢酸ビニルのテトラヒドロフラン0.25%溶液を各々のフィルターに注いで、フィルター処理前後のポリマーのGPCを測定した。得られたデータを図9に示す。

【0160】フィルター処理後はピークの位置が変わると同時に高分子量部分の比率が低くなりフィルターによりポリマーが分別されることが認められた。

【図面の簡単な説明】

【図1】反応性高分子界面活性剤を用いるマイクロゲルの製造のプロセス図。

【図2】ポリマー（溶液）を乳化させ、次いで架橋剤を用いてマイクロゲルを製造するプロセス図。

【図3】部分四級化P4VPのIR吸収スペクトル図。

【図4】秩序配列構造体（実施例1）の表面の走査型電子顕微鏡写真。

【図5】秩序配列構造体（実施例1）の破断面の走査型電子顕微鏡写真。

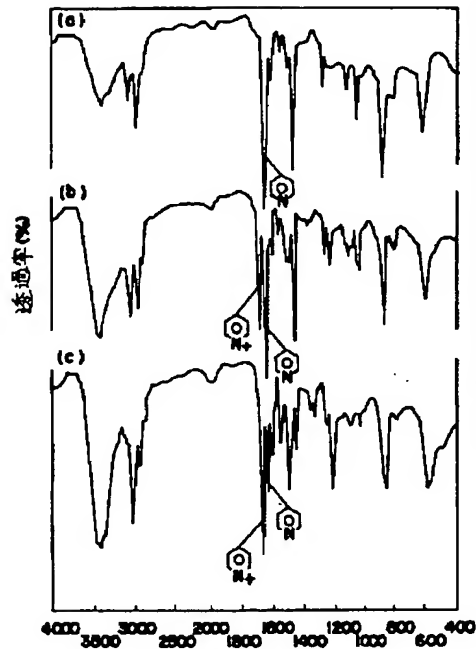
【図6】秩序配列構造体（実施例14）の破断面の走査型電子顕微鏡写真。

【図7】ガラスフィルターへのマイクロゲルへの充填のスキーム図。

【図8】マイクロゲル充填フィルター処理前後のポリスチレンGPCチャート図。

【図9】マイクロゲル充填フィルター処理前後のポリ酢酸ビニルのGPCチャート図。

【図3】



波数 (cm^{-1})

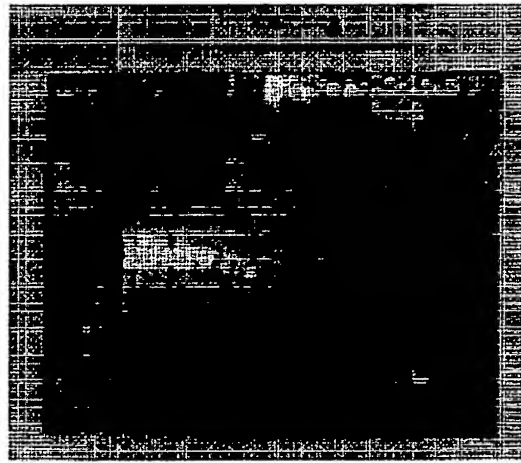
部分四級化P4VPのIR吸収スペクトル

(a) 未四級化ポリマー

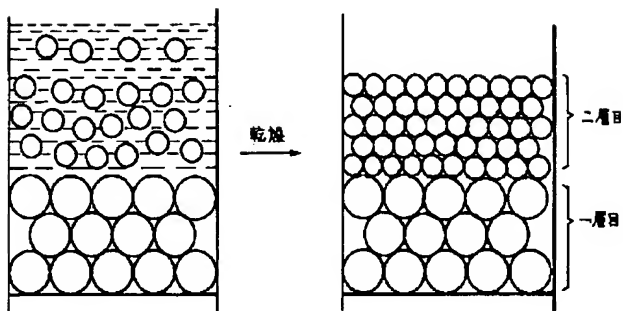
(b) CMSのみ導入後

(c) CMS, CH_3I 導入後

【図5】

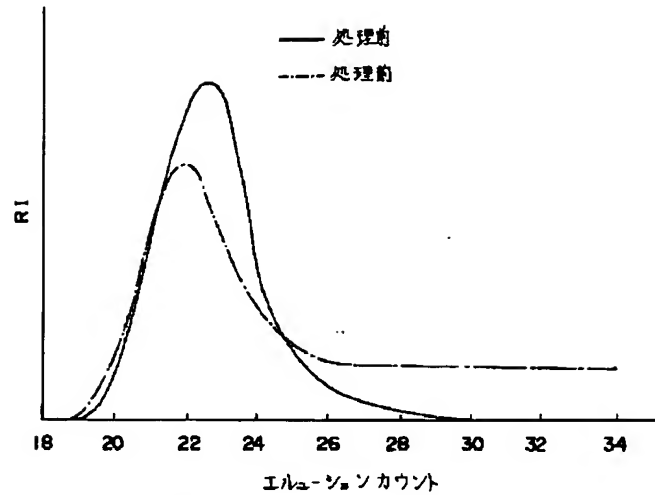


【図7】



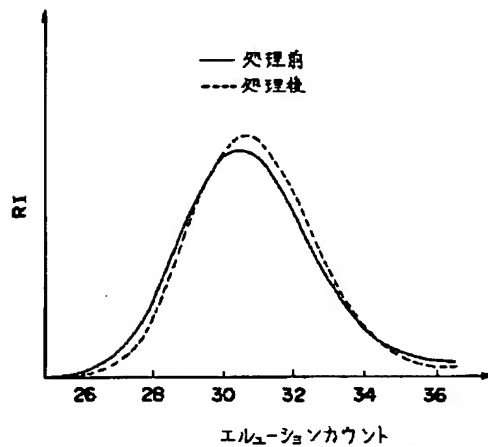
ガラスフィルターへのマイクロゲル充填のスキーム

【図8】



ミクロゲル充填フィルターに透過処理前後のポリスチレンのGPCチャート

【図9】



ミクロゲル充填フィルターに透過処理前後の styrene の GPCチャート

【手続補正書】

【提出日】平成3年6月12日

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図4

【補正方法】変更

【補正内容】

【図4】秩序配列構造体（実施例1）の表面の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図5

【補正方法】変更

【補正内容】

【図5】秩序配列構造体（実施例1）の破断面の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図6

【補正方法】変更

【補正内容】

【図6】秩序配列構造体（実施例14）の破断面の粒子 構造を示す走査型電子顕微鏡写真。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.